

**TRANSLATION OF RELATED PORTIONS OF  
JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION  
(KOKAI) No. 2000-219994**

Title of the Invention: Method of Plating with Copper  
Publication Date: August 8, 2000  
Patent Application No.: 11-19795  
Filing Date: January 28, 1999  
Applicant: Japan Electroplating Engineers K.K.

[Abstract]

[Means for Solving Problems] A method of plating with copper characterized in that an additive, particularly a brightener component, for a plating solution, which is used when the insides of via holes, trenches or the like for minute copper wiring lines in a multi-layer printed circuit board or wafer are filled with electroplated copper, is adsorbed in advance onto a material to be plated, and the material is electroplated in a copper plating bath containing no brightener.

[Detailed Description of the Invention]

...

[0006]

... A typical poor deposition state represents a situation in which a current is not distributed uniformly to the bottoms of via holes or trenches, and a concentration of current due to shape effects occurs so that copper is deposited preferentially on the top surface layer of the material to be plated, which results in a non-uniform deposition state. In such a case, voids or sites of unsatisfactory deposition are formed in the via holes or

trenches, and markedly degrade reliability of a resultant circuit.

[0010]

... The inventors tried making an additive, which was previously used in a copper electroplating solution by being added thereto, adsorbed in advance onto a printed circuit board or wafer to be plated, and then carrying out electroplating with copper. Consequently, it was found that copper could be much more stably deposited electrolytically compared to use of a conventional method, and in addition, the life of plating solution was prolonged.

[0011]

Thus, claim 1 of the application resides in a method of plating with copper characterized in that an additive, particularly a brightener component, for a plating solution, which is used when the insides of via holes, trenches or the like for minute copper wiring lines in a multi-layer printed circuit board or wafer are filled with electroplated copper, is adsorbed in advance onto a material to be plated, and the material is electroplated in a copper plating bath containing no brightener....

[0013]

Specifically, as the brightener to be adsorbed onto a material to be plated, it is possible to use bis(3-sulfopropyl) disulfide or disodium salt thereof, ...

[0014]

Polymer and leveler components, which were conventionally used in a plating solution by being added thereto, may be added to the brightener to be adsorbed onto a material to be plated....

[0016]

The adsorption of brightener may be effected by any method, including a method in which a material to be plated is immersed in a solution containing a brightener, ... A concentration of brightener is not particularly restricted, provided that an objective monomolecular film of the brightener can be formed on the surface of a material to be plated....

[0017]

... The electroplating is carried out under the conditions of a temperature of copper plating bath of 10 to 60°C and a current density of 0.1 to 10 A/dm<sup>2</sup>....

[0025]

... The treatment of brightener adsorption prior to plating leads to satisfactory filling of via holes or trenches with a plated material regardless of the presence or absence of additive(s) in a copper electroplating solution....

...

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-219994

(P2000-219994A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>7</sup> (参考)
C 25 D 3/38	101	C 25 D 3/38	101 4K023
5/34		5/34	4K024
7/00		7/00	J 5E343
H 05 K 3/18		H 05 K 3/18	G
			A

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-19795

(22)出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)

(71)出願人 000228165

日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 曽根 孝之

神奈川県足柄上郡中井町雅色118-3

(72)発明者 和知 弘

神奈川県高座郡寒川町一之宮5-2-8

(74)代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅メッキ方法

(57)【要約】

【課題】 従来の添加剤を含有した電解銅メッキ液を用いると、電解操作の進行とともに、添加剤であるブライトナーもアノード電極側で分解し消費されてしまう。そのため、メッキ液としての寿命は短くなり、しかも、メッキ層の析出状態に与える悪影響も生じていた。

【解決手段】 多層プリント配線板又はウェハーの銅微細配線のバイアホールや溝部等の内部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤特にブライトナー成分を被メッキ物に予め吸着させ、ブライトナーを含まない銅メッキ浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法による。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホールや溝部等の凹部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤であるブライトナー成分を被メッキ物に予め吸着させ、ブライトナーを含まない銅メッキ浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法。

【請求項2】添加剤であるブライトナー成分は、有機チオ化合物を主剤とし、被メッキ物の性質に応じ酸素含有高分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものであることを特徴とする請求項1に記載の銅メッキ方法。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載のバイアホールや溝部の埋設銅メッキ方法であって、

電解銅メッキ浴の液温は10～60°C及び電流密度は0.1～10A/dm<sup>2</sup>の条件下で電解することを特徴とする銅メッキ方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホールや溝内を電解法により銅メッキする方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホールや溝内を銅メッキを用いて埋設する電解銅メッキが広く用いられてきた。このような電解銅メッキが行われる背景には、プリント配線板の実装密度向上のランド形成や、ウエハーの微細配線の接続信頼性確保等の目的が存在している。

【0003】一般に、電解銅メッキを行う場合の手順は、次のようにになります。プリント配線板、ウエハー等の導電性無き部分にも電解銅をつける場合は、導電性無き部分に無電解銅メッキあるいはスパッタリング法で薄い銅層を形成することになる。このようにして、本来導電性無き部分であっても、導電性の確保が可能となるのである。続いて、この導電処理した被メッキ物を、電解銅メッキ浴中でカソード分極することで、電解銅を析出させ銅メッキを完了するのである。

【0004】そして、この電解銅メッキ液は、硫酸銅系、ビロ焼酸銅系等に代表されるように種々のものが使用されてきている。ところが、これらのメッキ液と共にすることは、均一で物性面及び外観に優れた銅メッキ層を得ることを目的に、種々のポリマー、ブライトナー、レベラーと称する添加剤を加えているのが一般的である。即ち、添加剤により析出結晶粒子の制御、均一な析出速度を実現しようとしているのである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の添加剤を含有した電解銅メッキ液を用いると、電解操作の進行とともに、添加剤であるブライトナーもアノード

電極側で分解し消費されてしまう。この現象は、特に不溶解性アノードを用いたときに顕著である。そのため、メッキ液としての寿命は短くなり、しかも、メッキ液の組成コンディションは時々刻々変化するため、メッキ層の析出状態に与える影響もあり、均一析出を達成するためには望ましくない状況が生じる。

【0006】その結果、望ましくない析出状態となることがあり、操業の歩留まりの低減要因となっていた。典型的な析出状態不良は、バイアホールあるいは溝部の底面まで均一な電流分布とならずに、形状効果による電流集中が起こり、表面の銅部のみ優先して銅の析出が発生し、均一な析出状態が形成できない状況をいう。係る場合、バイアホールや溝部内に空隙が生じたり、析出の十分でない部位が生じたりし、回路としての接続信頼性を著しく低減させることになる。

【0007】また、銅メッキ液の組成コンディションが変化するということは、より確実で精密なメッキを行おうとすると、常に銅メッキ液の組成を監視する必要性があることになる。即ち、頻繁な溶液チェックを行わなければならぬのである。溶液の組成のチェックを入手によれば煩雑であり、一方、機械化することで対応もできるが、設備のコスト高を招き、製品価格を下げることは困難となる。しかも、近年は、よりファインなプリント配線板及びウエハーへの当該技術の応用が行われており、より精密なファインプレーティングが求められてきた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、電解銅メッキ液の寿命を延ばし、銅メッキ液組成の変動の極めて少なくできる方法として、以下のバイアホール及び溝部等の埋設銅メッキ方法を完成するに至ったのである。

【0009】本発明を行うに当たり、本件発明者等は、次のように考えた。銅メッキ液に加える添加剤としてのブライトナーが、常にアノードサイドで酸化分解されるものであり、しかも、アノード界面で分解されることのない有効な代替え品を見いだせないとしたら、銅メッキ液へ添加剤を加えることは止め、被メッキ物に工夫を加えることができないかと考えたのである。

【0010】上述のコンセプトの基で研究を行ったところ、従来より電解銅メッキ液に加えた添加剤を事前に被メッキ物であるプリント配線板又はウエハー等のバイアホールや回路溝部等に吸着させて、その後、電解銅メッキを行ってみた。すると、従来の方法と比較して、遙かに安定した銅の電解析出が可能であり、しかも、電解銅メッキ液の寿命は長くなったのである。

【0011】従って、請求項1には、多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホールや溝部等の内部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤特にブライトナー成分を被メッキ物

に予め吸着させ、ライトナーを含まない銅メッキ浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法としている。ここでいう電解銅メッキ液には、特段の限定はなく、電解銅メッキに用いることのできるものであればどのような種類のものでも用いることができる。

【0012】そして、請求項2には、予め多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホール等に吸着させるライトナーの内極めて安定した性能を示すものを開示している。それが、有機チオ化合物を主剤とし、被メッキ物の性質に応じ酸素含有高分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものである。従って、一般にライトナーと称すると、単一の化合物を含有する場合が多いが、本明細書では、複数種の化合物を混合させたものも含む概念としている。

【0013】被メッキ物に吸着させるライトナーとして具体的には、ビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(2-スルホプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(p-スルホフェニル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、3-(ベンゾチアゾリル-2-チオ)プロピルスルホン酸又はそのナトリウム塩、N、N-ジメチル-ジチオカルバミン酸-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのナトリウム塩、O-エチル-ジエチル炭酸-S-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのカリウム塩、チオ尿素及びその誘導体等の一種又は2種以上を、総濃度0.001~10g/lの範囲で用いることが可能である。濃度0.001g/l以下の場合は、均一な吸着を達成することができず、一方、濃度10g/l以上としても顕著な効果の上昇は得られないためである。

【0014】また、被メッキ物に吸着させるライトナーには、従来はメッキ液に添加するものであったポリマー及びレベラー成分を添加することも可能である。ここにいう、ポリマー成分としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ステアリン酸-ポリエチレングリコールエステル、ステアリルアルコール-ポリエチレングリコールエーテル、ノニルフェノール-ポリエチレングリコールエーテル、オクチルフェノール-ポリエチレングリコールエーテル、ポリエチレン-ブロビレングリコール、β-ナフトール-ポリエチレングリコールエーテル等の一種又は2種以上を用いることができる。そして、ポリマー濃度は、0.01~100g/lの範囲の濃度とすることが望ましい。この濃度範囲が、最も均一な銅の析出状態を得ることができるからである。

【0015】レベラー成分としては、有機酸アミド及びアミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロ

ピルアミド、ベンズアミド、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタアクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸アミド加水和分解物、チオフラン、サフラニン等の一種又は2種以上を用いることができる。このレベラーを被メッキ物に吸着させるライトナーに含有させる場合は、0.001~10g/lの範囲の濃度とすることが望ましい。この濃度範囲が、最も均一な銅の析出状態を得ることができるからである。

【0016】ライトナーの吸着方法は、被メッキ物をライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シャワーリングによる方法、スプレー噴霧法等工程ラインの設計に適したいずれの方法を採用しても差し支えない。ライトナー濃度に関しても特に制約はなく、被メッキ表面に目的とするライトナーの単分子被膜の形成ができるればよい。工程ラインの処理速度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。ライトナーを予め被メッキ物に吸着させる処理を、以下「ライトナー吸着処理」と称する。

【0017】更に、請求項3には、本件発明に係る電解銅メッキを行うのに最も適していると判断した操業条件を開示している。その条件とは、銅メッキ浴の液温は10~60°C及び電流密度は0.1~10A/dm<sup>2</sup>の条件下で電解するものである。この条件下で、メッキを行うことが、良好なメッキ性状と外観を得るために必要な範囲だからである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態として最適と思われるものを説明する。

【0019】第1実施形態：銅微細配線を持つウエハーに電解銅メッキする事により、その配線部に存在する溝部の埋込み性を確認した。このとき確認に用いた溝部は、経0.20μm、深さ1.0μmの円筒状の凹部である。そして、メッキの付着性を確認するためには、当該溝部の断面形状観察を行い、マクロ的には2~10倍にルーペで拡大して観察し、界面の密着状況等は光学金属頭顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、ミクロ的には走査型電子顕微鏡を用いて10000~50000倍に拡大して観察した。

【0020】以上の結果を表1に示すが、表1中の試料番号④及び⑤に関しては、電解前のライトナー吸着処理を行っていないものであり、これに対し、試料番号①~③に関しては、電解前のライトナー吸着処理を行ったものである。このときのライトナー吸着処理は、ビス(2-スルホプロピル)ジスルファイドの濃度0.05g/l溶液中に、水洗し清浄化したウエハーを10秒間浸漬する事により行った。

【0021】そして、電解銅メッキ処理を行うのである。このときの銅メッキ液としては、硫酸銅系メッキ液を用いた。具体的な溶液組成及びメッキ条件は次の通りで\*

A. メッキ液組成

・硫酸銅メッキ組成

\*ある。

【0022】

銅濃度 28g/l  
硫酸濃度 200g/l  
塩素イオン濃度 50mg/l

・添加剤 (ミクロファブCu 2100) 添加量表中記載

B. メッキ条件

溶液温度 20°C  
電流密度 1.0A/dm<sup>2</sup>  
電解時間 4.5min  
アノード材質 含リン銅 (溶解性アノード) 又はPt/Ti (不溶解性アノード)

【0023】

※※【表1】

試料番号	メッキの処理条件		析出銅メッキの品質評価結果		
	ライトナー 処理の有無	電解銅メッキ浴中 の添加剤量	メッキ層外観 (目視)	溝埋込み性	メッキ密着性
①	有り	0ml/l	光沢	良好	良好
②		10ml/l			
③		10ml/l			
④	無し	10ml/l	光沢	良好	良好
⑤		0ml/l	無光沢	不良	不良

注1. 試料番号②の電解銅メッキ浴中の添加剤はポリマー成分である、2g/lのポリエチレングリコールのみを添加したもの。

注2. 試料番号③の電解銅メッキ浴中の添加剤は、ポリマー成分である、2g/lのポリエチレングリコール、レベラー成分である0.05g/lのアクリルアミドよりもなるもの。

注3. 試料番号④の電解銅メッキ浴中の添加剤は、ポリマー成分、レベラー成分及びブライトナー成分を含むミクロファブCu 2100を使用。

【0024】この表1中、試料番号④は、従来の方法で行った電解銅メッキの正常品を評価したものであり、本発明に係る試料番号①～③の場合の比較対象として用いた。試料番号⑤は、メッキ液中に従来の添加剤をいっさい加えず、メッキ前のブライトナー吸着処理も行わない場合には、良好な埋設メッキが行えないことを裏付けるものとして用いている。そして、表1の試料番号①～⑤には、溶解性アノードである含リン銅を用いたものであるが、表2中に示した試料番号①及び試料番号④は、不溶解性アノードであるPt/Tiを用いたものであることをここに明らかにしておく。

【0025】この結果、本発明に係る試料番号①～③は、試料番号④として示した従来の正常品と同様で品質的に何ら問題のない、良好な溝埋込み性、メッキの密着性に優れた製品の製造が可能であるとの結果が得られている。これから分かることは、メッキ前のブライトナー

吸着処理を行うと、電解銅メッキ液中の添加剤の有無によらず、良好な埋込みメッキ状態が得られるということである。試料番号⑤の場合は、当初の予測通り、電解銅メッキの外観から異なるものとなり、満足のいく溝埋込み性も得ることができなかった。

【0026】そして、更に、電解銅メッキ液の寿命を調査するため、表1に示した試料番号④と試料番号①～③のメッキ液の溶液安定性を比較した。これは、銅メッキ液に添加剤を含ませた場合は、その添加剤は途中で補充することなく、連續通電電解によるランニングテストとした。結果を表2に示す。試料番号①は試料番号①と、試料番号④は試料番号④と、アノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

【0027】

【表2】

試料番号	メッキ品質	通電量 (A·hr/1)				
		0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
①	メッキ外観			光沢		
	溝埋込み性			良好		
①'	メッキ外観			光沢		
	溝埋込み性			良好		
②	メッキ外観			光沢		
	溝埋め込み性			良好		
③	メッキ外観			光沢		
	溝埋込み性			良好		
④	メッキ外観		光沢			無光沢
	溝埋込み性	良好			不良	
④'	メッキ外観	光沢			無光沢	
	溝埋込み性	良好			不良	

【0028】この表2の結果から分かるように、試料番号④のメッキ液は、添加剤を無補充として使用すると経時にメッキ外観及びメッキの付着性が悪くなっている。これに対し、試料番号①～③の本発明に係る方法で行った場合は、電解銅メッキ液が経時に劣化せず、メッキ性能を低下させる要因とはならない。従って、電解銅メッキ液の寿命を長期にわたって維持することができ、極めて安定した溶液安定性を確保することができる。

【0029】更に、不溶解性アノードであるPt/Tiを用いた場合の特徴として、表2の試料番号①' と④'との結果を比較してみると、試料番号①' の溶液安定性が非常に優れているのに対し、試料番号④' の溶液の劣化が激しいことが分かる。従って、本発明に係るメッキ方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に\*

\*による欠点を解消でき、同時に溶解性アノードを用いたときのメッキ液の添加剤のアノード分解及びアノードメンテナンスの煩雑さをなくすことが可能となるのである。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明に係る電解銅メッキ方法を用いることで、メッキ液としての寿命を長くし工程のランニングコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能となり、不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、本発明に係る電解銅メッキ方法によって得られる析出銅層は、優れた均一析出を達成することができ、従来の電解銅メッキ方法に比べ、より微細な回路への応用が可能で、製品不良の発生を効率的に削減することができるようになった。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年12月20日(1999.12.20)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】銅メッキ方法

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバイアホールや溝部等の凹部を電解銅メッキで析出銅により埋設する方法であつて、

銅メッキ液の添加剤として用いられるブライトナー成分であるビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド又は

その2ナトリウム塩、ビス(2-スルホプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(p-スルホフェニル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、3-(ベンゾチアゾリル-2-チオ)プロピルスルホン酸又はそのナトリウム塩、N,N-ジメチルジチオカルバミン酸-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのナトリウム塩、O-エチル-ジエチル炭酸-S-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのカリウム塩、チオ尿素及びその誘導体の群より選択した一種又は2種以上を総濃度0.001～10g/1の範囲で含む水溶液とし、これを被メッキ物に予め吸着させ、その後ブライトナー成分を含まない銅メッキ浴中で電解することで前記凹部を